UEBER EINIGE DERIVATE

DES

NAPHTOCHINON'S.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

CARL WENZLIK

AUS RYBNIK (SCHLESIEN).

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1884.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0169

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Ad. Claus

in Hochachtung und Dankbarkeit

sowie

Seinen theuren Eltern

aus Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Zu den zahlreichen interessanten und eigenthümlichen Verbindungen, welche der organischen Chemie angehören, gehört mit in erster Reihe die Körperklasse der Chinone.

Woskresensky [1]) stellte durch Destillation der Chinasäure ($C_6H_7(OH)_4COOH = C_7H_{12}O_6$) mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure zuerst Chinon ($C_6H_4O_2$) dar.

Bald gesellten sich diesem Chinon eine Reihe anderer bei, wie das Thymochinon, die dem Benzolchinon analogen Naphtalinderivate und Anthracenderivate, das Naphtochinon und Anthrachinon, später aus dem Chrysen das Chrysochinon, das Pyrenchinon aus Pyren, das Phenanthrenchinon aus Phenanthren etc.

Längere Zeit war man verschiedener Meinung, in welcher Art von Bindung die Sauerstoffatome sich befinden, bis durch die geistreichen Forschungen von Graebe [2]), Schultz [3]), Zinke [4]), Fittig [5]), Liebermann [6]) und anderen Chemikern die relative Stellung der Sauerstoffatome zu einander erkannt und als Parastellung bestimmt wurde.

---

[1]) Ann. Chem. 1838. pag. 268.

[2]) Ann. Chem. 146. pag. 1. — Zeitschr. f. Chemie 1867 pag. 39.

[3]) B. Berichte. 1874. VII. pag. 54.

[4]) B Berichte. 1873. pag. 137.

[5]) B. Berichte 1873. pag. 167.

[6]) Ann. Chem. 180. pag. 23.

Dieser Ansicht schliessen sich nun die meisten Chemiker an, und man definirt jetzt die Chinone als aromatische Verbindungen, welche durch die zweiwerthige Sauerstoffgruppe

$$<—O—O—>$$

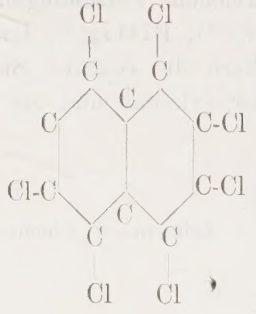
charakterisirt werden.

Ad. Claus und H. v. d. Lippe [1]) hatten gezeigt, dass das Tetrachlor-naphtochinon als Zwischenprodukt zwischen dem Pentachlornaphtalin und der Tetrachlorphtalsäure auftritt.

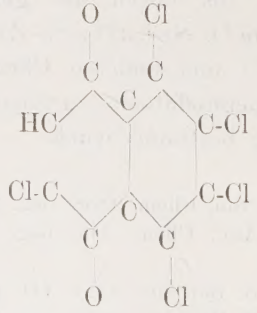
Auf Veranlassung des Herrn Prof. Ad. Claus nahm ich diese Versuche wieder auf und sollte durch abwechselndes Chloriren und Oxydiren des Dichlor-α-naphtochinons zu einem Heptachlor-naphtalin, von diesem zu einem Pentachlor-naphtochinon gelangen.

Der Theorie nach waren aus dem Heptachlor-naphtalin a priori zwei verschiedene Pentachlor-naphtochinone von folgender Struktur zu erwarten:

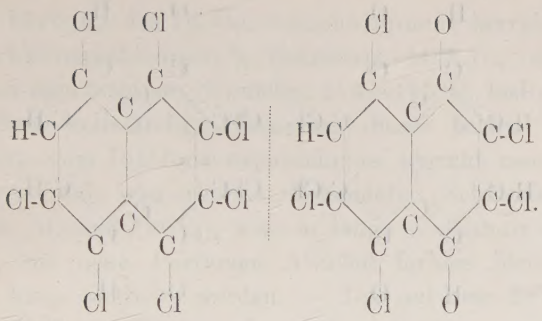
Heptachlornaphtalin



Pentachlornaphtochinon

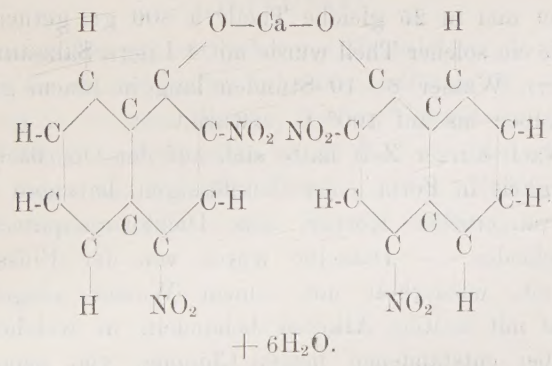


[1]) B. Berichte 1883. pag. 1017.

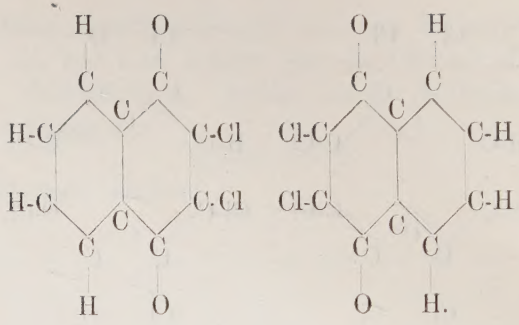


Bei weitergehender Oxydation mit Salpetersäure mussten dann zwei verschiedene gechlorte Phtalsäuren entstehen können, und darnach ein weiterer Rückschluss auf die Constitution der entstandenen Chinone möglich sein: Dieses zu erreichen war der Zweck vorliegender Arbeit.

Als Ausgangsmaterial diente für diese Arbeit das Kalksalz des Dinitro-α-naphtols (Martiusgelb), dessen Struktur folgende ist:



Wie die Umsetzung des Dinitro-α-naphtols vor sich geht, kann man aus folgendem Schema ersehen:



Darstellung von Dichlor-α-naptochinon.

$C_{10}H_4Cl_2O_2$.

Zur Darstellung des Dichlor-α-naphtochinons [1]) wurde ein gesiebtes Gemenge von

5000 g Martiusgelb,
15000 g Chlorsaur. Kali

bereitet und in 25 gleiche Theile à 800 gr. getheilt.

Je ein solcher Theil wurde mit 4 Litern Salzsäure und 6 Litern Wasser 8—10 Stunden lang in einem grossen Glaskolben bis auf 100° C. erwärmt.

Nach kurzer Zeit hatte sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Form einer dickflüssigen, harzigen Masse ein orangerother Körper, das Dichlor-α-naphtochinon, abgeschieden. — Dasselbe wurde von der Flüssigkeit getrennt, wiederholt mit reinem Wasser ausgekocht, hierauf mit kaltem Alkohol behandelt, in welchem die nebenbei entstandenen beiden Chinone, von denen die

[1]) Ann. Chem. 1869. 149. pag. 3. In.-Diss. Freiburg 1881.

rothe Färbung des Dichlor-α-naphtochinons herrührt, ein Monochlor-naphtochinon [1]), Schmelzp. 110° C., und ein Dichlor-naphtochinon, Schmelzp. 152—153° C., löslich sind.

Eine vollständige Trennung dieser beiden Nebenprodukte vom Dichlor-α-naphtochinon erreicht man durch längeres und wiederholtes Behandeln (Schütteln) mit reinem Alkohol (90%), was so lange wiederholt werden muss, bis neue Portionen Alkohol farblos bleiben. — Dann kann abfiltrirt werden. — Der auf dem Filter zurückgebliebene Rückstand wird getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Das durch wiederholte Krystallisation gereinigte Produkt zeigt den Schmelzpunkt 189° C, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, jedoch leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Chloroform. —

Mit Wasser- sowie Alkoholdämpfen ist es flüchtig.

Basen substituiren ein Chloratom durch Hydroxyl und bilden ein Salz des Chloroxy-α-naphtochinons,

$$C_{10}H_4Cl(ONa)O_2,$$

aus dessen Lösung mit Salzsäure Monochloroxy-α-naphtochinon als schwefelgelbe Substanz gefällt wird. — Dieselbe ist in heissem Wasser, Aether, Chloroform, Benzol leicht löslich und schmilzt bei 215° C. — Die verschiedenen Salze wie die des Cobalt, Silber, Nickel, Blei, Kupfer etc. sind roth und in Wasser löslich.

[1]) B. Berichte 1882. XV. pag. 485.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlor-α-naphtochinon.

75 Glasröhren von ca. $2^1/_2$ cm. Durchmesser und 40—45 cm. Länge sind mit 10 g Chinon u. 20 g Phosphorpentachlorid beschickt, im Explosionsofen erhitzt worden. [1]) — Die Temperatur wurde bis auf 250° C. gesteigert und 6 Stunden lang auf diesem Punkte erhalten. — Nachdem die Röhren erkaltet waren, ist der Inhalt derselben direkt in Wasser gegossen, abfiltrirt und hierauf mehrmals mit Wasser ausgekocht worden, um das anhaftende Phosphoroxychlorid zu entfernen.

Das unzersetzt zurückgebliebene Dichlor-α-naphtochinon konnte durch Kochen mit wässriger Natronlauge leicht aus dem Pentachlor-naphtalin entfernt werden: So lange nämlich noch unzersetzt zurückgebliebenes Dichlor-α-naphtochinon vorhanden ist, wird aus demselben durch Kochen mit wässriger Natronlauge stets Monochloroxy-α-naphtochinon gebildet werden, welches sich in der kochenden Natronlauge mit rother Farbe löst. Man hat also ein Kriterium, wie lange das Auswaschen fortzusetzen ist, um die letzten Spuren Dichlor-α-naphtochinon vom Pentachlornaphtalin zu entfernen. Hat man den Punkt erreicht, so kann abfiltrirt und die Masse getrocknet werden.

Das so gewonnene Produkt enthält als Verunreinigung noch einen harzigen Körper, dessen Trennung vom Pentachlor-naphtalin ungemein schwierig ist. — Durch Versetzen der Chloroformlösung mit Alkohol (90%) war es mir nicht möglich reines Pentachlor-naphtalin auszufällen. — Durch Destillation mit Wasserdämpfen erhielt ich zwar ein reines weisses Produkt, doch war diese

[1]) H. v. d. Lippe, In.-Dissert. Freiburg, oder B. Berichte. 1883. XII. pag. 1016.

Reinigungsmethode zu zeitraubend, da Pentachlor-naphtalin nur sehr schwer mit Wasserdämpfen flüchtig ist, so dass ich es schliesslich vorzog, meinen ganzen Vorrath durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol (10—20 mal) zu reinigen. — Für meine späteren Umsetzungen genügte ein 10maliges Umkrystallisiren.

Nach demselben Verfahren erhält man auch aus Monochloroxy-α-naphtochinon das Pentachlornaphtalin, doch hat man hier auf ein Gewichtstheil Oxyhinon drei Gewichtstheile Phosphorpentachlorid zu berechnen.

Das gereinigte Pentachlornaphtalin hat seinen Schmelzpunkt bei 168,5° C., ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leichter löslich in Aether, Benzol, Chloroform. — Es leistet den Alkalien sowie verdünnter Salpetersäure Widerstand.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Pentachlornaphtalin.

Bei der Darstellung des Tetrachlor-naphtochinons wurde genau nach den Angaben von Ad. Claus und H. v. d. Lippe [1]) verfahren.

Je 5 g Pentachlor-naphtalin wurden mit 40 ccm rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 im zugeschmolzenen Rohre während 6 Stunden auf eine Temperatur von 110—120° C. im Schiessofen erhitzt. — Nach dem Erkalten wurden die Röhren in einer grossen Flasche durch Aufstossen der Kapillarröhre auf dem Boden des Gefässes geöffnet, und nachdem die Gase sich verflüchtigt, der feste Rückstand durch Glaswolle abfiltrirt.

Durch Wasser werden aus dem Filtrat zwei Körper gefällt, ein gelber, das Tetrachlor-naphtochinon, und ein

[1]) B. Berichte. 1883. XVI. pag. 1017.

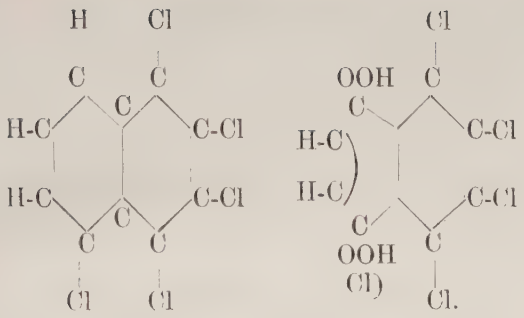
weisser, die Tetrachlorphtalsäure. Letztere trennt man von dem Chinon durch Behandeln mit viel Wasser, dem etwas Alkohol zugefügt ist; Tetrachlor-naphtochinon bleibt ungelöst, die Tetrachlorphtalsäure geht in Lösung und kann durch Eindampfen des Filtrates und Umkrystallisiren aus Wasser leicht gereinigt werden.

Der in Wasser und Salpetersäure ungelöst zurückgebliebene Rückstand, welcher grösstentheils aus Tetrachlor-naphtochinon besteht, wird durch wiederholtes Auswaschen mit heissem Wasser von der Salpetersäure und Tetrachlorphtalsäure befreit und hierauf durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether gereinigt.

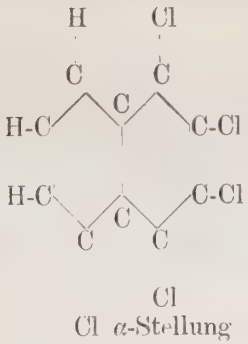
Die reine Substanz krystallisirt aus Chloroform in gelben Blättchen, schmilzt bei 160° C. (uncorr.), ist sublimirbar, in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht löslich.

Wird bei der Darstellung des Tetrachlor-naphtochinons die Temperatur im Explosionsofen nicht genau beobachtet, sondern geht man über 120° C. hinaus, so tritt eine weitere Oxydation ein, es bildet sich dann fast ausschliesslich nur Tetrachlorphtalsäure.

Wir haben also gesehen, dass man aus dem Pentachlornaphtalin durch Einwirkung von conc. Salpetersäure, spec. Gew. 1,5, sowohl Tetrachlor-naphtochinon als auch Tetrachlorphtalsäure erhalten kann, und dass das Tetrachlor-naphtochinon als ein Zwischenglied zwischen Pentachlornaphtalin und Tetrachlorphtalsäure auftritt. — Diese Entstehung dieser letzteren Säure (Tetrachlorphtalsäure) aus dem Chinon beweist direkt, dass die Tetrachlorphtalsäure sich aus dem Pentachlornaphtalin in glatter Weise, d. h. ohne Umlagerung von Chlor ableitet.



Ferner ist mit der Entstehung eines Tetrachlornaphtochinons bewiesen, dass im Pentachlornaphtalin das 5. Chloratom in der α-Stellung steht, dass dem Pentachlor-naphtalin also sicher folgende Struktur zukommt:



Einwirkung von Chromsäure auf Pentachlor-α-naphtalin.

Die Oxydationsversuche, welche mittelst Chromsäure angestellt wurden, zeigten, dass unter günstigen Umständen auch diese letztere Säure befähigt ist, Penta-

chlornaphtalin in Tetrachlornaphtochinon umzusetzen. — Die Ausbeuten an Tetrachlornaphtochinon, welche hier erhalten wurden, waren jedoch sehr gering, weshalb diese Darstellungsmethode der weiter oben beschriebenen keinesfalls vorzuziehen ist.

Die beste Methode zur Darstellung grösserer Mengen Tetrachlornaphtochinon aus Pentachlor-α-naphtalin mittelst Chromsäure ist folgende:

10 g. Pentachlor-α-naphtalin werden in ungefähr 60 g. Eisessig gelöst, in einem Kölbchen erhitzt und hierauf portionsweise 20 g. Chromsäure eingetragen. Nachdem man noch längere Zeit, ungefähr 1—2 Stunden, auf dem Wasserbade erwärmt, wird das Reactionsprodukt heiss in viel Wasser gegossen, worauf sich sofort gelbe Flocken ausscheiden, die man abfiltrirt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

Es hatte sich bei allen diesen Versuchen, die ich mit Chromsäure anstellte, gezeigt, dass neben unzersetzt zurückgebliebenem Pentachlornaphtalin und den geringen Spuren Tetrachlor-naphtochinon gleichzeitig die Oxydation der Chromsäure für einen Theil Pentachlor-α-naphtalin weiter ging, indem immer freie Kohlensäure ausgeschieden, der Naphtalinkern also zerstört wurde.

Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Tetrachlor-naphtochinon.

Das Tetrachlor-naphtochinon theilt die charakteristische Eigenschaft der zweifach gechlorten Chinone, beim Kochen mit wässriger Natronlauge ein entsprechendes Salz des Oxy-naphtochinons (Oxynaphtalinsäure) zu bilden:

$$C_{10}H_2Cl_4O_2 + 2\,KOH = C_{10}H_2Cl_3(OK)O_2 + KCl + H_2O.$$

Dieses Trichloroxy-naphtochinon-kalium ist in Wasser mit rother Farbe löslich, und aus seiner Lösung wird durch conc. Salzsäure das Trichloroxy-naphtochinon gefällt. — Um ein reines Produkt zu erhalten, hat man vor dem Fällen mit Salzsäure zuerst vorerwähntes Salz von einem ihm anhaftenden rothen harzigen Farbstoff zu befreien, was durch Fällen mit Alaun erreicht werden kann.

Trichloroxy-naphtochinon wird durch äussere Einflüsse roth gefärbt, schmilzt bei 235° C. (uncorr.) und ist sublimirbar. Aus dem Tetrachlor-naphtochinon kann man durch Umsetzung mit den betreffenden Basen das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz, durch Wechselzersetzung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat und Kupfersulfat die Silber- und Kupfersalze erhalten, welche sämmtlich roth gefärbt sind.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Tetrachlor-naphtochinon und Trichloroxy-naphtochinon.

Heptachlor-naphtalin:

$C_{10}H_1Cl_7$.

Um Heptachlor-naphtalin [1]) aus Tetrachlor-naphtochinon zu erhalten, wird zweckmässig in folgender Weise verfahren: Es werden 1 Gewichtstheil Chinon und 2 Gewichtstheile Phosphorpentachlorid im zugeschmolzenen Rohre während 6—8 Stunden auf eine Temperatur von 250° C. erhitzt.

Verwendet man statt des Tetrachlor-naphtochinons das Trichloroxy-naphtochinon zur Darstellung von Heptachlor-naphtalin, so müssen auf einen Gewichtstheil Oxy-

[1]) B. Berichte. 1883. XVI. pag. 1019. und In.-Diss. Freiburg 1883. v. H. v. d. Lippe. pag. 44.

naphtochinon 3 Gewichtstheile Phosphorpentachlorid genommen werden. — Sind die Röhren erkaltet, so wird weiter wie mit dem Pentachlor-α-naphtalin verfahren: der Inhalt der Röhren in Wasser gegossen, hierauf abfiltrirt, mehrmals mit Wasser und später mit Natriumhydroxyd ausgekocht, um anhaftendes Phosphoroxychlorid und unzersetzt zurückgebliebenes Tetrachlor-naphtochinon zu entfernen.

Am besten reinigt man das so erhaltene Produkt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol. Dieses wiederholte Umkrystallisiren, welches hier beim Heptachlor-naphtalin noch öfter vorgenommen werden muss, als beim Pentachlor-α naphtalin, ist zwar sehr umständlich und zeitraubend, jedoch nur so konnte ich zu einem ganz reinen Produkt gelangen.

Nachstehende Analyse, welche mit dem ganz reinen Präparat vorgenommen wurde, ergab folgendes Resultat:

I. Elementaranalyse,

ausgeführt mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale.

0,3027 g. Substanz bei 100° C. getrocknet.
0,3582 g. $CO_2 = 0{,}0976$ g. C = 32,24% C.
0,0097 g. $H_2O = 0{,}0010$ g. H = 0,33% H.

II. Chlorbestimmung

durch Glühen mit Kalk.

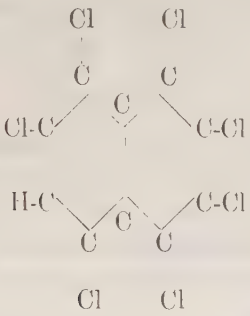
0,2818 g. Substanz bei 100° C. getrocknet.
0,7648 g. AgCl = 0,1885 Cl = 66,89% Cl.

Für die Formel $C_{10}H_1Cl_7$

Berechnet:	Gefunden:
C = 32,47%	C = 32,24%
H = 0,27 „	H = 0,33 „
Cl = 67,25 „	Cl = 66,89 „
99,99	99,46.

Dieses Heptachlor-naphtalin (siebenfach gechlortes

Naphtalin) besitzt alle Eigenschaften der niedriger gechlorten Naphtaline, ist jedoch in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwerer löslich und nicht so leicht mit Wasserdämpfen destillirbar. — Der Schmelzpunkt liegt bei 194° C. (uncorr.) — Die Struktur dieses Heptachlornaphtalins muss folgende sein:

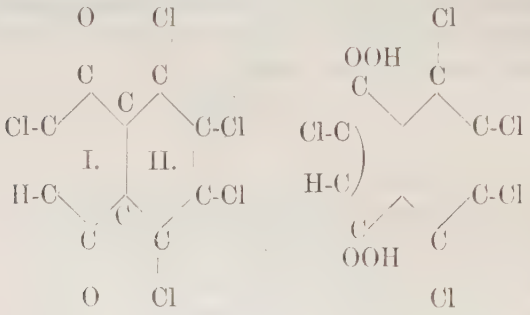


Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Heptachlor-naphtalin.

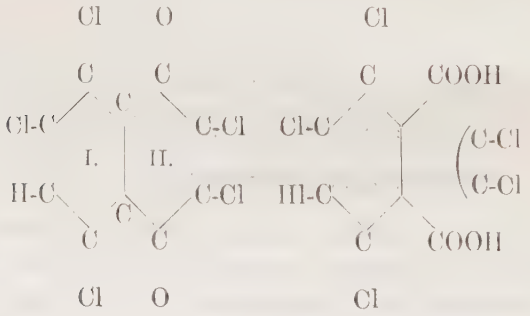
Pentachlor-naphtochinon: $C_{10}H_1Cl_5O_2$.

Es lag der Gedanke nahe, dass durch Einwirkung von conc. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 auf Heptachlor-naphtalin, den bis jetzt bekannten Analogien nach, wiederum ein Chinon entstehen müsste, und es waren von vorn herein 2 Pentachlor-naphtochinone zu erwarten, je nachdem die in para Stellung gegenüber liegenden α-Chloratome im ersten oder zweiten Benzolkern befähigt waren, durch Sauerstoff ersetzt zu werden. — Wie schon oben angedeutet, mussten bei weitergehender Oxydation aus den beiden Chinonen zwei verschieden gechlorte Phtalsäuren entstehen können, und darnach ein weiterer Rückschlus auf die Constitution der entstandenen Chinone möglich sein.

Werden die gegenüber liegenden Chloratome im Kern I durch Sauerstoff ersetzt, dann entsteht eine Tetrachlorphtalsäure.



Werden die gegenüber liegenden Chloratome im Kern II durch Sauerstoff ersetzt, dann entsteht eine Trichlor-phtalsäure:



Versuch I.

2 g. Heptachlornaphtalin und 20 ccm conc. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 wurden im eingeschlossenen Rohre 6 Stunden hindurch auf eine Temperatur von 140° C. erhitzt, hierauf erkalten gelassen.

Es hatte sich keine Spur eines Chinons gebildet, doch waren eine Menge kleiner glitzernder Blättchen entstanden, die sich in kaltem Wasser lösten.

Versuch II.

2 g. Heptachlornaphtalin und 20 ccm conc. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 wurden im eingeschlossenen Rohre diesmal nur auf 120° C. erhitzt. Die Zeit der Einwirkung war wiederum 6 Stunden. Nach dem Erkalten waren dieselben weissen Blättchen entstanden, aber diesmal zugleich Spuren eines gelben Körpers, der die Chinon-Reaction zeigte.

Versuch III.

Es wurde ebenso verfahren wie in No. I u. II, nur mit dem Unterschiede, dass statt auf 120° C. auf 110° C. erhitzt wurde. Man konnte nach dem Erkalten deutlich erkennen, dass hier grössere Mengen dieses gelben Körpers entstanden wären, als in Versuch II.

Versuch IV.

Die Röhren wurden wiederum mit gleichen oben angegebenen Mengen von Heptachlor-naphtalin und Salpetersäure beschickt, die Temperatur aber bis auf 100° C. erniedrigt. Hierbei war der Hauptsache nach der gelbe Körper entstanden. — Daneben fanden sich Spuren der weissen, schon erwähnten, glitzernden Blättchen und Spuren von unzersetzt zurückgebliebenem Heptachlor-naphtalin.

Diese Versuche zeigten mir, dass die beste Methode zur Darstellung des gelben Körpers unter No. IV zu suchen ist.

Um nun grössere Mengen dieser gelben Substanz zu erhalten, welche zur weiteren Untersuchung dienen sollte, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen:

Darstellung von Pentachlor-naphtochinon.

$C_{10}H_1Cl_5O_2$.

Zwanzig Glasröhren wurden je mit 5 g. Heptachlornaphtalin und 40 ccm conc. Salpetersäure vom spec.

Gew. 1,5 gefüllt, hierauf zugeschmolzen und im Wasserbade während 6 Stunden erwärmt. Nach dem Erkalten und Oeffnen der Röhren wurde der feste Rückstand durch Abfiltriren mittelst Glaswolle von der Flüssigkeit getrennt.

Setzt man der Flüssigkeit (Filtrat) wenig Wasser zu, so fällt ein Gemenge von gelben und weissen Körpern, die wiederum abfiltrirt werden können. — Das hier erhaltene Filtrat enthält nur noch Salpetersäure und wird nicht weiter berücksichtigt.

Die gefällten gelben und weissen Körper trennt man von einander durch Behandeln mit viel Wasser, dem etwas Alkohol zugefügt wird. — Hierbei löst sich der weisse Körper auf, der gelbe bleibt ungelöst und wird mit dem zuerst erhaltenen Rückstande vereinigt.

Beim Eindampfen der Flüssigkeit, in welcher sich der gefällte weisse Körper löste, hinterblieb eine gelbliche Masse, die durch Umkrystallisiren aus Wasser, dem etwas Alkohol zugefügt war, leicht gereinigt werden konnte.

Der Schmelzpunkt der gereinigten farblosen Substanz liegt bei 250° C. — Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. Elementaranalyse,

ausgeführt mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale.

0,2943 g. Substanz bei 100° C. getrocknet.

0,0184 g. $H_2O = 0{,}0020$ g. $H = 0{,}68\%$ H.

0,3391 g. $CO_2 = 0{,}0924$ g. C $= 31{,}39\%$ C.

II. Chlorbestimmung

durch Glühen mit Kalk.

0,2544 g. Substanz bei 100° C. getrocknet.

0,4820 g. $AgCl = 0{,}1192$ g. $Cl. = 46{,}85\%$ Cl.

Diese Zahlen führen zur Formel der Tetrachlorphtalsäure, denn:

Für die Formel $C_6Cl_4 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$

Berechnet:	Gefunden:
C = 31,58%	C = 31,39%
H = 0,66 „	H = 0,68 „
Cl = 46,71 „	Cl = 46,85 „
O = 21,05 „	O = —
100,00	—

Der in Wasser und Salpetersäure unlösliche gelbe Körper wurde zunächst mehrmals auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, hierauf so lange mit heissem Wasser behandelt, bis keine Reaction auf Salpetersäure und Tetrachlorphtalsäure mehr wahrzunehmen war. — Dann wurde abfiltrirt und der Rückstand getrocknet.

Das so erhaltene Produkt, welches nur noch unzersetztes Heptachlor-naphtalin als Verunreinigung enthält, kann von diesem durch wiederholtes Kochen mit Alkohol (90%) befreit werden, indem Heptachlornaphtalin ziemlich leicht, der gelbe Körper jedoch sehr schwer in Alkohol löslich ist.

Endlich wird der Rückstand aus Chloroform umkrystallisirt. — Man erhält auf diese Weise eine reine Verbindung, welche einen constanten Schmelzp. 217° C. (uncorr.) hat.

Die analistischen Bestimmungen ergaben folgende Resultate:

I. Elementaranalyse,

ausgeführt mit chromsaurem Blei bei vorgelegter Silberspirale.

0,2532 g. Substanz bei 100° C. getrocknet.
0,3369 g. CO_2 = 0,0918 g. C = 36,25% C.
0,0102 g. H_2O = 0,0018 g H = 0,71% H.

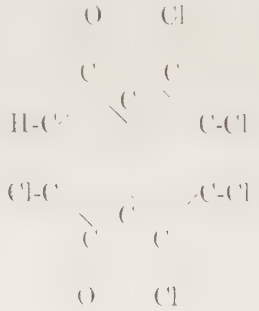
II. Chlorbestimmung
durch Glühen mit Kalk.

0,2318 g. Substanz bei 100° C. getrocknet.
0,5027 g. AgCl = 0,1243 g. Cl = 53,70% Cl.
Für die Formel $C_{10}HCl_5O_2$

Berechnet:		Gefunden:	
C	= 36,30%	C	= 36,25%
H	= 0,30 „	H	= 0,71 „
Cl	= 53,70 „	Cl	= 53,62 „
O	= 9,67 „	O	= —
	99,97		—

Diese erhaltenen Zahlen stimmen genau für die Formel eines Pentachlor-naphtochinons, welches sich, wie wir oben sahen, bei weitergehender Oxydation (Versuch I) in Tetrachlorphtalsäure umsetzt.

Nach dem früher angeführten kann die Struktur dieses Pentachlor-naphtochinons keine andere als folgende sein:



Das Pentachlor-naphtochinon besitzt alle Eigenschaften der bekannten Chinone, ist jedoch in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwieriger löslich als jene.

In reinen, glänzenden, gelben Blättchen krystallisirt es aus Chloroform, hat einen constanten Schmelzpunkt bei 217° C. und sublimirt in langen glänzenden Nadeln.

Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Pentachlor-naphtochinon.

Fügt man zu einer alkoholischen Pentachlor-naphtochinon-Lösung alkoholische Kalilauge, so bekommt man auch hier die charakteristische dunkelrothe Färbung der gechlorten Chinone. Eine hiervon mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzte Probe zeigte sofort die Chlorreaction, woraus man schliessen konnte, dass Chlor im Chinon durch die Hydroxylgruppe ersetzt worden war. — Ebenso lag die Vermuthung nahe, dass analog der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Dichlor-*o*-naphtochinon, auch hier die Einwirkung dieselbe sein würde, d. h. dass in dem Pentachlor-naphtochinon nur ein Chloratom durch die Hydroxylgruppe ersetzt werde.

$$C_{10}HCl_5O_2 + 2KOH = C_{10}HCl_4(OK)O_2 + KCl + H_2O.$$

Darstellung von Tetrachloroxy-naphtochinon.

Wenn man einer Lösung von tetrachloroxy-naphtalinsaurem Natrium, welches man, wie wir oben sahen, durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf in Alkohol gelöstes Pentachlor-naphtochinon erhalten kann, conc. Salzsäure zufügt, so erhält man einen gelben Niederschlag, ein Oxychinon. Dieses Präparat ist durch einen rothen harzigen Farbstoff verunreinigt, den man am besten vor dem Fällen aus dem tetrachloroxy-naphtalinsaurem Natrium fortschafft. — Man setzt zu diesem Zwecke der wässrigen Salzlösung etwas Alaun zu, welches bewirkt, dass die Verunreinigungen nach kurzer Zeit

zu Boden fallen. — Man kann dann abfiltriren, die Flüssigkeit auf dem Dampfbade etwas einengen und schliesslich mit conc. Salzsäure das Oxychinon ausfällen. Hat man abfiltrirt, so muss so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen werden, bis alles Chlorkalium entfernt, Silbernitrat im Filtrat keine Chlorreaction mehr anzeigt. Ist auf diesem Wege das anorganische Salz vollständig ausgewaschen worden, so wird das Oxychinon mit rother Farbe in Wasser löslich.

Man reinigt das Oxychinon durch Sublimation und erhält so reine gelbe Nadeln von constantem Schmelzp. 265° C. (uncorr.)

Die mit der reinen Substanz ausgeführten Analysen ergaben, dass auch in dem Pentachlor-naphtochinon das Kaliumhydroxyd nur ein Chloratom durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen vermag.

I. Elementaranalyse,

ausgeführt mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale.

0,3152 g. Substanz bei 100° C. getrocknet.
0,4450 g. $CO_2 = 0{,}1213$ g. C = 38,42% C.
0,0370 g. $H_2O = 0{,}0041$ g. H = 1,30% H.

II. Chlorbestimmung

durch Glühen mit Kalk.

0,2932 g. Substanz bei 100° C. getrocknet.
0,5380 g. AgCl = 0,1330 g. Cl = 45,36% Cl.

Für die Formel $C_{10}H_1Cl_4(OH)O_2$

Berechnet:		Gefunden:	
C	= 38,46%	C	= 38,42%
H	0,64 „	H	- 1,30 „
Cl	= 45,01 „	Cl	= 45,31 „
O	= 15,38 „	O	= - -
	99,49		—

Einwirkung von Chromsäure auf Heptachlor-naphtalin.

Das Verhalten der Chromsäure als Oxydationsmittel gegen Pentachlor-α-naphtalin, welches ich weiter oben beschrieben, zeigte uns, dass nur ein geringer Theil Pentachlor-α-naphtalin zu Tetrachlor-naphtochinon oxydirt wurde, dass dagegen für einen anderen Theil die Oxydation weiter hinausging.

Ganz analoge Resultate hatte ich bei der Einwirkung von Chromsäure auf Heptachlor-naphtalin zu verzeichnen. — Neben unzersetzt zurückgebliebenem Heptachlor-naphtalin konnten immer Spuren von Pentachlor-naphtochinon und gleichzeitig freie Kohlensäure nachgewiesen werden.

Bei der Darstellung grösserer Mengen Pentachlor-naphtochinon mittelst Chromsäure wurde genau wie beim Pentachlor-α-naphtalin verfahren. — 10 g. Heptachlor-naphtalin wurden in ungefähr 60 g. Eisessig gelöst, in einem Kölbchen erhitzt und hierauf portionsweise 20 g. Chromsäure eingetragen. — Nach längerem Erwärmen (1—2 Std.) auf dem Wasserbade, wurde das Reactionsprodukt heiss in viel Wasser gegossen, die hierbei ausgeschiedenen Flocken abfiltrirt, getrocknet und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Da die Ausbeuten an Pentachlor-naphtochinon nach dieser Methode nur sehr gering sind, ist diese Darstellungsart nicht zu empfehlen, sondern es ist zweckmässiger, conc. Salpetersäure, spec. Gew. 1,5, als Oxydationsmittel anzuwenden.

Salze des Tetrachloroxy-naphtochinons.

Das Kalium- und Natriumsalz.

Diese beiden Salze des Tetrachloroxy-naphtochinons (Tetrachloroxy-naphtalinsäure) bilden sich beim Kochen der alkoholischen Lösung von Pentachlor-naphtochinon mit alkoholischer Kali- resp. Natronlauge. Sie zeigen gleiche Eigenschaften, sind roth gefärbt, lösen sich leicht mit rother Farbe in Wasser, konnten jedoch nicht krystallisirt erhalten werden.

Die Verunreinigungen, welche die Salze enthalten, können am besten durch Alaun aus der wässrigen Lösung gefällt werden.

Das Silbersalz

wurde erhalten, indem die neutrale Lösung des Natriumsalzes mit salpetersaurem Silber versetzt wurde. — Es scheidet sich hierbei sofort ein rother pulverförmiger Körper, das tetrachloroxy-naphtalinsaure Silber, aus.

$C_{10}HO_2Cl_4(OK) + AgNO_3 = KNO_3 + C_{10}HO_2Cl_4(OAg)$.

Dasselbe konnte nicht krystallisirt erhalten werden und wird durch den Einfluss des Lichtes leicht zersetzt.

0,5781 g. Substanz gaben bei der Analyse

0,1485 g. Ag metallisches Silber = 25,68% Ag.

Berechnet für die Formel $Ag . C_{10}HCl_4O_3$. 25,77% Ag.

Das Kupfer- und Bleisalz.

Beide konnten durch Behandeln der neutralen Lösung des Natriumsalzes mit schwefelsaurem Kupfer, resp. essigsaurem Blei, als rothe voluminöse Niederschläge erhalten werden, welche sich schwer in Wasser lösen und nicht krystallisirt erhalten werden können.

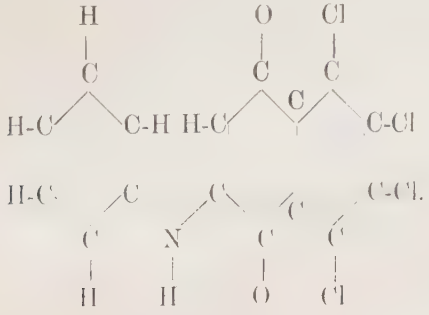
Tetrachlor-naphtochinonanilid.

$$C_{10}HCl_4O_2 . N\overset{H}{C_6H_5}.$$

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde eine conc. alkoholische Lösung von Pentachlor-naphtochinon mit Anilin versetzt. — Man verfährt am besten folgendermassen: Um zunächst eine gehörig conc. Lösung von Pentachlor-naphtochinon zu erhalten, wird vorhergenanntes Chinon in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler so lange mit Alkohol digerirt, bis die letzten Spuren in Lösung gegangen sind. — Man setzt dann Anilin hinzu und erwärmt noch einige Zeit auf dem Wasserbade. Nach beendeter Reaction und wenn der Kolben erkaltet ist, scheidet sich das Anilid in schönen metallisch glänzenden, dunkelvioletten Krystallblättchen aus, die man abfiltriren und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig rein erhalten kann. — Der Schmelzpunkt von dem gereinigten Produkt liegt bei 240° C. (uncorr.)

In Wasser ist dieses Anilid unlöslich, löslicher ist es in Alkohol, ziemlich leicht löslich in heissem Eisessig. — Alkalien lösen es mit tiefblau violetter Farbe.

Da anzunehmen ist, dass wohl das den Chinonsauerstoffatomen am benachbartsten stehende Chloratom am beweglichsten ist, wird die Struktur dieses Anilids wahrscheinlich folgende sein:



Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pentachlor-naphtochinon.

Es war von vornherein zu vermuthen, dass das Pentachlor-naphtochinon ein den früher beschriebenen gechlorten Chinonen analoges Verhalten gegen Phosphorpentachlorid zeigen würde, was in der That auch die angestellten Versuche bestätigt haben.

Es wurde hier in gleicher Weise wie mit dem Tetrachlor-naphtochinon verfahren. — 1 Gewichtstheil Chinon ist mit 2 Gewichtstheilen Phosphorpentachlorid im zugeschmolzenen Rohre während 6 Stunden auf eine Temperatur von 250° C. erhitzt worden. — Nach dem Erkalten der Röhren hatten sich feine glänzende lange Nadeln ausgeschieden, welche alle Eigenschaften eines gechlorten Naphtalin zeigten und nur mit geringen Mengen Pentachlor-naphtochinon, welches unzersetzt zurückgeblieben, verunreinigt waren. — Dieselben wurden durch wiederholtes Kochen mit Wasser und später mit verdünnter Kalilauge von anhaftendem Phosphoroxychlorid sowie Pentachlor-naphtochinon befreit und aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt.

Von der reinen Substanz, die ich in sehr geringen Mengen erhalten hatte, konnte nur der Schmelzpunkt bestimmt werden, welcher über 200° C. lag. — Zu einer Verbrennung sowie Chlorbestimmung fehlte mir das nothwendige Material. Aus den beschriebenen Eigenschaften des von mir erhaltenen Körpers geht jedoch zur Genüge hervor, dass derselbe ein höher als siebenfach geschlortes Naphtalin, also **Perchlornaphtalin** sein muss.

Einwirkung von Salzsäure und Mangansuperoxyd auf Dichlor-α-naphtochinon im zugeschmolzenen Rohre.

Ad. Claus und H. v. d. Lippe [1]) hatten gehofft, vielleicht durch Einwirkung von Salzsäure und Mangansuperoxyd auf Dichlor-α-naphtochinon zu einem Trichlornaphtochinon gelangen zu können. — Es wurden 10 g. Chinon mit 10 g. Mangansuperoxyd (90%) gemischt in eine Glasröhre eingefüllt und 40 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,2 rein = 40% Salzsäuregas) hinzugefügt. Nach dem Zuschmelzen der Röhre wurde dieselbe 8 Stunden hindurch auf 200—210° C. erhitzt und nach dem Erkalten sollte sich ein gelber Körper abgeschieden haben, den sie seinen Eigenschaften nach für ein Chinon hielten und der den Schmelzpunkt 107—108° C. zeigte. — Die Untersuchungen hierüber wurden von mir fortgesetzt und führten zu folgenden Resultaten:

Es wurde genau nach den Angaben von H. v. d. Lippe verfahren, wobei ich denselben gelben Körper erhielt, der den Schmelzpunkt 107—108° C. zeigte. — Derselbe wurde mit Wasser ausgewaschen bis keine Reaktion auf Salzsäure mehr eintrat, sodann in Aether gelöst und die Lösung von dem unzersetzten Mangansuperoxyd abfiltrirt. — Aus der aetherischen gelbgefärbten Lösung schieden sich allmählig grosse farblose Krystalle aus, welche dem rhombischen Systeme anzugehören scheinen, und deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 117° C. (uncorr.) gefunden wurde.

Der gelbe Körper, der in der ätherischen Lösung

[1]) Freiburg, Inaug.-Dissert. H. v. d. Lippe 1883.

zurückblieb, krystallisirte später in gelben Nadeln aus und erwies sich als unzersetztes Dichlor-α-naphtochinon.

Um grössere Mengen von diesem farblosen Körper zu erhalten, verfuhr ich genau wie vorhin, nur mit dem Unterschiede, dass die Temperatur von 210° C. bis auf 230° C. erhöht, und die Zeit der Einwirkung um 2 Stunden verlängert wurde. Dabei erhielt ich einen farblosen Körper, der nur schwach gelb gefärbt war. — Derselbe wurde wie vorhin gereinigt, aus Aether umkrystallisirt, und zeigte den Schmelzpunkt 117° C. Die ätherische Lösung war diesmal nur sehr schwach gelb gefärbt, da fast alles Dichlor-α-naphtochinon bei der erhöhten Temperatur sich in den farblosen Körper umgesetzt hatte.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. Elementaranalyse,

ausgeführt mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale.

0,3762 g. Substanz bei 100° C. getrocknet.
0,5520 g. CO_2 = 0,1505 g. C = 40,00% C.
0,0168 g. H_2O = 0,0052 g. H = 0,38% H.

II. Chlorbestimmung

durch Glühen mit Kalk.

0,1852 g. Substanz bei 100° C. getrocknet.
0,3545 g. AgCl = 0,0877 g. Cl = 47,35% Cl.

Für die Formel $C_{10}H_4Cl_4O_2$

Berechnet:	Gefunden:
C = 40,26%	40,00%
H = 1,34 „	1,38 „
Cl = 47,65 „	47,35 „
O = 10,73 „	—
99,98	—

Die erwähnte Verbindung ist sublimirbar, löst sich in Alkohol, Benzol, Chloroform, wird sehr leicht von

Aether aufgenommen, woraus sie durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Der Schmelzpunkt liegt bei 117° C. (uncorr.) — Gegen verdünnte Alkalien zeigt diese neue Verbindung nicht das Verhalten der gechlorten Naphtochinone, sie wird erst nach längerem Kochen mit concentrirter Aetzkalilösung dunkelbraun gefärbt.

Da demnach kein gechlortes Chinon vorliegen konnte, hatte ich anfänglich vermuthet, dass vielleicht ein gechlortes Naphtalin entstanden war, doch ging aus den Analysen hervor, dass die Verbindung die Zusammensetzung

$$C_{10}H_4Cl_4O_2$$

besitzt.

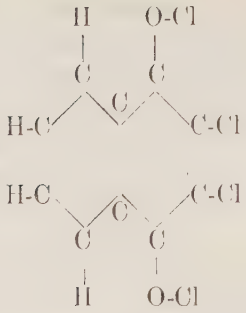
Die beiden eingeführten Chloratome müssen also additionell aufgenommen sein.

Eine Bestätigung fand diese Ansicht dadurch, dass bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff die Verbindung wieder in Dichlor-α-naphtochinon übergeführt wird. — Auch durch blosses Hinzufügen von Zinnchlorür zu einer ätherischen Lösung des Körpers wird sofort Dichlor-α-naphtochinon regenerirt welches sich in dem überschüssigen Aether mit gelber Farbe löst.

Aehnliche Resultate, wie die mit Dichlor-α-naphtochinon, sind auch bei der Einwirkung von Salzsäure und Mangansuperoxyd auf Tetrachlor-naphtochinon sowie Pentachlor-naphtochinon zu erwarten.

Zu diesen weiteren Untersuchungen fehlte mir jedoch das nöthige Material.

Die Struktur der erhaltenen Verbindung ist unzweifelhaft folgende:



Einwirkung von Zinnchlorür auf Dichlor-α-naphtochinon.

Dichlor-α-naphto-hydrochinon Tetrachlor-α-naphto-chinhydron.

Besonders merkwürdig ist das Verhalten von reduzirenden Substanzen wie Zinnchlorür gegen Dichlor-α-naphtochinon. — Fügt man zu einer aetherischen Dichlor-α-naphtochinon Lösung Zinnchlorür, so tritt beim Schütteln eine Erwärmung und gleichzeitig eine Entfärbung der gelben Lösung ein, aus welcher später farblose, lange Nadeln herauskrystallisiren, die von anhaftendem Zinnchlorür durch Behandeln mit kaltem Wasser leicht getrennt werden können. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man ein reines Produkt vom Schmelzpunkt 135° C. (uncorr.). Eine mit der gereinigten Substanz ausgeführte Analyse ergab folgende Zahlen:

I. Elementaranalyse,

ausgeführt mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale.

0,1926 g. Substanz bei 100° C. getrocknet.
0,3710 g. $CO_2 = 0{,}1010$ g. C $= 52{,}48\%$ C.
0,0531 g. $H_2O = 0{,}0059$ g. H $= 3{,}06\%$ H.

II. Chlorbestimmung
durch Glühen mit Kalk.

0,2157 g. Substanz bei 100° C. getrocknet.
0,2680 g. AgCl = 0,0661 g. Cl = 30, 64% Cl.
Für die Formel $C_{10}H_4Cl_4(OH)_2$

Berechnet:	Gefunden:
C = 52,40%	C = 52,48%
H = 2,63 „	H = 3,06 „
Cl = 31,00 „	Cl = 30,64 „
O = 13,97 „	O = —
100,00	—

Aus dem Dichlor-α-naphtochinon ist hier also ein Dichlor-α-naphto-hydrochinon entstanden, indem sich 2 Wasserstoffatome an die Sauerstoffatome des Dichlor-α-naphtochinons gelagert haben. —

Dichlor-α-naphto-hydrochinon ist in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich und krystallisirt in farblosen Nadeln. — Der Schmelzpunkt des gereinigten Produktes liegt bei 135° C. (uncorr.).

An der Luft, sowie beim Kochen mit Wasser oxydirt sich das Dichlor-α-naphto-hydrochinon und krystallisirt dann aus der aetherischen Lösung in langen braunvioletten Nadeln, die bei 250° C. (uncorr.) schmelzen.

Auch diese Nadeln wurden einer Analyse unterworfen, welche folgende Zahlen ergab:

I. Elementaranalyse,
ausgeführt mit chromsaurem Blei und vorgelegter Silberspirale.

0,2731 g. Substanz bei 100° C. getrocknet.
0,5280 g. CO_2 = 0,1440 g. C = 52,72% C.
0,0540 g. H_2O = 0,0060 g. H = 2,19% H.

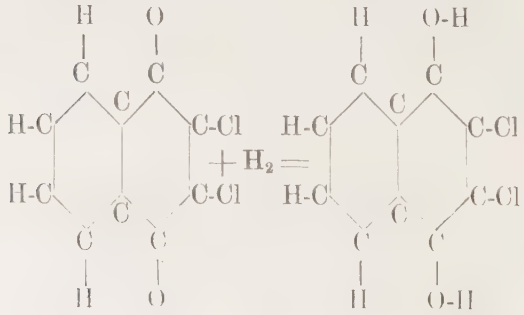
II. Chlorbestimmung
durch Glühen mit Kalk.

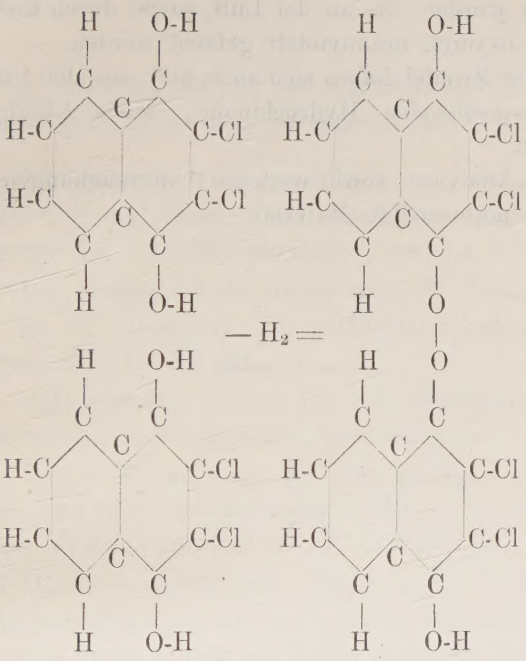
0,2631 g. Substanz bei 100° C. getrocknet.
0,3302 g. AgCl = 0,0817 g. Cl = 31,05% Cl.
Für die Formel $(C_{10}H_5O_2Cl_2)_2$.

Berechnet:		Gefunden:	
C	= 52,72%	C	= 52,67%
H	= 2,19 „	H	= 2,10 „
Cl	= 31,05 „	Cl	= 31,07 „
O	= 14,04 „	O	= —
	100,00		—

Dichlor-α-naphto-hydrochinon wird also durch Kochen mit Wasser, sowie an der Luft, theilweise oxydirt. Es entsteht Tetrachlor-α-naphtochinhydron.

Wie die Umsetzungen vor sich gehen, kann man leicht aus folgenden Figuren ersehen.





Concentrirte Salpetersäure auch Eisenchlorid oxydiren Dichlor-α-naphtohydrochinon und Tetrachlor-α-naphtochinhydron in ihren alkoholischen Lösungen nach längerem Kochen zu Dichlor-α-naphtochinon.

Das Verhalten von Tetrachlornaphtochinon und Pentachlornaphtochinon gegen reduzirende Substanzen wie Zinnchlorür ist genau dasselbe, wie das des Dichlor-α-naphtochinons. — Die gelben alkoholischen Lösungen der genannten Chinone werden durch Zinnchlorür ebenfalls entfärbt, und geben beim Verdunsten ähnliche

weisse Nadeln, wie sie aus dem Dichlor-*a*-naphtochinon erhalten wurden, die an der Luft, sowie durch kochendes Wasser oxydirt, braunviolett gefärbt werden. —

Ohne Zweifel haben sich auch hier aus den Chinonen die entsprechenden Hydrochinone, sowie Chinhydrone gebildet.

Zu Analysen, sowie weiteren Untersuchungen fehlte mir das nothwendige Material. —

Fasse ich zum Schluss die Resultate meiner Untersuchungen kurz zusammen, so ergeben dieselben:

1) Bei niedriger Temperatur wird aus dem Heptachlornaphtulin das Pentachlornaphtochinon, bei höherer Temperatur die Tetrachlorphtalsäure gebildet. —

2) Die Naphtochinone treten stets als Zwischenprodukte bei der Oxydation der gechlorten Naphtaline zu gechlorten Phtalsäuren auf. —

3) Alle Chinone liefern bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid gechlorte Naphtaline. —

4) Durch Einwirkung von Mangansuperoxyd und Salzsäure auf Dichlor-α-naphtochinon ist es nicht möglich zu einem Trichlornaphtochinon zu gelangen. —

5) Dichlor-α-naphtochinon liefert bei der Behandlung mit Mangansuperoxyd und Salzsäure im eingeschlossenen Rohre einen neuen Körper das **Dichlornaphtochlorochinon.**

6) Durch reduzirende Substanzen, wie Zinnchlorür, wird Dichlornaphtochlorochinon zu Dichlornaphtochinon reduzirt. —

7) Dichlor-α-naphtochinon liefert beim Behandeln mit Zinnchlorür **Dichlornaphtohydrochinon**; als Zwischenprodukt der Reduktion tritt **Tetrachlornaphtochinhydron** auf. —

8) Das Verhalten von Tetrachlornaphtochinon und Pentachlornaphtochinon gegen reduzirende Substanzen ist analog dem soeben beschriebenen. —

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus ausgeführt worden. —

Am Schlusse meiner Arbeit sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. C. Willgerodt für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Carl Wenzlik.

Freiburg i. B., im Dezember 1884.